

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10189004 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 07 . 98**

(51) Int. Cl

**H01M 4/88**  
**H01M 4/86**  
**H01M 4/92**  
**H01M 8/10**

(21) Application number: **08358186**

(22) Date of filing: **27 . 12 . 96**

(71) Applicant: **TOKYO GAS CO LTD**

(72) Inventor: **SEKI TSUTOMU**

(54) **ELECTRODE FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve performance of a cell while preventing drying of a film in the neighbourhood of an electrolyte film and condensation of water produced in an area apart from the film, by making multi-layers of catalyzer particles using carrier particles which are weaker in water repellency as they are closer to the electrolyte film while using plural carrier particles with different water repellency.

**SOLUTION:** An electrode contains catalyzer particles, electrolyte and water repellent agent. The catalyzer particles are composed of carrier particles with an

active metal, preferably platinum, carried on them. Carbon particles are used for the carrier particles, however their water repellency is not uniform. The catalyzer particles are composed by using particles with different water repellency and making each particle to carry an active metal. The each catalyzer particle is then laid on a porous base material one by one. The porous base material is to become a difusing layer in the electrode, and it is effective to use water repellent carbon paper. The catalyzer particles are laid on the base material by successive pressure filtration of suspension containing each of the catalyzer particles in order.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-189004

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/88

H 0 1 M 4/88

H

4/86

4/86

B

4/92

4/92

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数22 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-358186

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12月27日

東京都港区海岸 1 丁目 5 番20号

(72) 発明者 関 務

神奈川県横浜市磯子区汐見台 3-3-3303  
-325

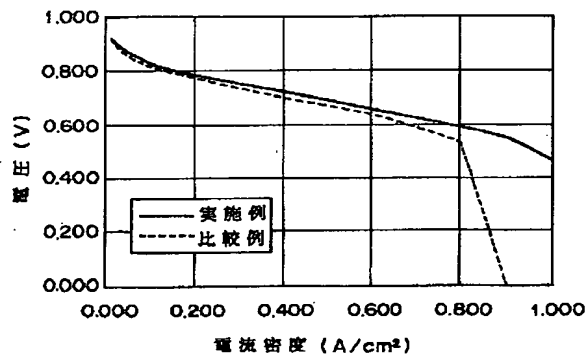
(74) 代理人 弁理士 加茂 裕邦

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電解質膜に近い領域において膜の乾燥がなく、電解質膜から離れた領域において生成水の凝縮が起こらない燃料電池用電極を得る。

【解決手段】 担体粒子に活性金属を担持させてなる触媒粒子を含む触媒層をガス拡散層上に形成した燃料電池用電極において、該担体粒子として撥水性の異なる複数の担体粒子を用い、電解質膜の近傍ほど撥水性の弱い担体粒子を用いた触媒粒子を多層化してなることを特徴とする燃料電池用電極及びその製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】担体粒子に活性金属を担持させた触媒粒子、電解質、撥水化剤を含む触媒層をガス拡散層上に形成した燃料電池用電極において、該担体粒子として撥水性の異なる複数の担体粒子を用い、電解質膜の近傍ほど撥水性の弱い担体粒子を用いた触媒粒子を多層化してなることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】担体粒子に活性金属を担持させた触媒粒子、電解質、撥水化剤を含む触媒層をガス拡散層上に形成した燃料電池用電極において、該担体粒子として撥水性の異なる複数の担体粒子を用い、電解質膜の近傍ほど撥水性の弱い担体粒子を用いた触媒粒子を濾過法により多層化してなることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項3】担体粒子に活性金属を担持させた触媒粒子、電解質、撥水化剤を含む触媒層をガス拡散層上に形成した燃料電池用電極において、該担体粒子として撥水性の異なる複数の担体粒子を用い、電解質膜の近傍ほど撥水性の弱い担体粒子を用いた触媒粒子を塗工法又は印刷法により多層化してなることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項4】請求項1乃至請求項3の何れかに記載の燃料電池用電極において、上記担体粒子がカーボン粒子である燃料電池用電極。

【請求項5】請求項1乃至請求項3の何れかに記載の燃料電池用電極において、上記触媒粒子が担体粒子に白金、白金を含む合金又はパラジウムが担持された触媒粒子である燃料電池用電極。

【請求項6】請求項1乃至請求項3の何れかに記載の燃料電池用電極において、上記触媒粒子が担体粒子に白金、白金を含む合金及びパラジウムから選ばれた活性金属の複数種が担持された触媒粒子である燃料電池用電極。

【請求項7】請求項1乃至請求項3の何れかに記載の燃料電池用電極において、上記ガス拡散層がカーボンペーパー又は撥水化カーボンペーパーである燃料電池用電極。

【請求項8】請求項7に記載の燃料電池用電極において、上記撥水化カーボンペーパーの撥水化剤がポリテトラフルオロエチレン系ポリマーである燃料電池用電極。

【請求項9】請求項1乃至請求項3の何れかに記載の燃料電池用電極において、上記電解質がパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂である燃料電池用電極。

【請求項10】請求項1乃至請求項3の何れかに記載の燃料電池用電極において、上記撥水化剤がポリテトラフルオロエチレン系ポリマーである燃料電池用電極。

【請求項11】請求項1乃至請求項3の何れかに記載の燃料電池用電極において、上記燃料電池用電極が固体高分子型燃料電池用の電極である燃料電池用電極。

【請求項12】担体粒子に活性金属を担持させた触媒粒子、電解質、撥水化剤を含む触媒層をガス拡散層上に形

成した燃料電池用電極の製造法において、該担体粒子として撥水性の異なる複数の担体粒子を用い、電解質膜の近傍ほど撥水性の弱い担体粒子を用いた触媒粒子を多層化することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項13】担体粒子に活性金属を担持させた触媒粒子、電解質、撥水化剤を含む触媒層をガス拡散層上に形成した燃料電池用電極の製造法において、該担体粒子として撥水性の異なる複数の担体粒子を用い、電解質膜の近傍ほど撥水性の弱い担体粒子を用いた触媒粒子を濾過法により多層化することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項14】担体粒子に活性金属を担持させた触媒粒子、電解質、撥水化剤を含む触媒層をガス拡散層上に形成した燃料電池用電極の製造法において、該担体粒子として撥水性の異なる複数の担体粒子を用い、電解質膜の近傍ほど撥水性の弱い担体粒子を用いた触媒粒子を塗工法又は印刷法により多層化することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項15】請求項12乃至請求項14の何れかに記載の燃料電池用電極の製造方法において、上記担体粒子がカーボン粒子である燃料電池用電極の製造方法。

【請求項16】請求項12乃至請求項14の何れかに記載の燃料電池用電極の製造方法において、上記触媒粒子が担体粒子に白金、白金を含む合金又はパラジウムが担持された触媒粒子である燃料電池用電極の製造方法。

【請求項17】請求項12乃至請求項14の何れかに記載の燃料電池用電極の製造方法において、上記触媒粒子が担体粒子に白金、白金を含む合金及びパラジウムから選ばれた活性金属の複数種が担持された触媒粒子である燃料電池用電極の製造方法。

【請求項18】請求項12乃至請求項14の何れかに記載の燃料電池用電極の製造方法において、上記ガス拡散層がカーボンペーパー又は撥水化カーボンペーパーである燃料電池用電極の製造方法。

【請求項19】請求項18に記載の燃料電池用電極において、上記撥水化カーボンペーパーの撥水化剤がポリテトラフルオロエチレン系ポリマーである燃料電池用電極の製造方法。

【請求項20】請求項12乃至請求項14の何れかに記載の燃料電池用電極の製造方法において、上記電解質がパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂である燃料電池用電極の製造方法。

【請求項21】請求項12乃至請求項14の何れかに記載の燃料電池用電極の製造方法において、上記撥水化剤がポリテトラフルオロエチレン系ポリマーである燃料電池用電極の製造方法。

【請求項22】請求項12乃至請求項14の何れかに記載の燃料電池用電極の製造方法において、上記燃料電池用電極が固体高分子型燃料電池用の電極である燃料電池用電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

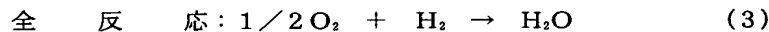
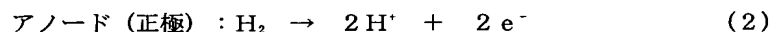
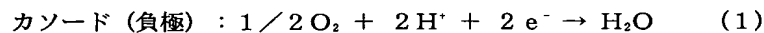
【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用電極及びその製造方法に関し、より具体的には担体粒子に白金、白金を含む合金、パラジウム等の活性金属を担持させた触媒粒子、電解質、撥水化剤を含む触媒層をシート状に形成するか、或いは例えばカーボンペーパーや撥水化カーボンペーパー等のガス拡散層上に形成してなる形式の燃料電池用電極及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池、例えば固体高分子型燃料電池はイオン伝導体すなわち電解質が固体で且つ高分子である点に特徴を有するものであるが、その固体高分子電解質としては具体的にはイオン交換樹脂等の膜が使用され、この高分子電解質膜を挟んで負極（アノード）及び正極（カソード）の両電極を配置し、例えば負極側に燃料としての水素ガスを、また正極側には酸素又は空気を供給して電気化学反応を起こさせることにより電気を発生させるものである。

【0003】燃料電池にはこれまで各種態様のものがあるが、図1は、そのうち固体高分子型燃料電池の一態様を説明するための概略図である。図1中、1は高分子電解質膜、2はカソード電極（正極）、3はアノード電極（負極）であり、高分子電解質膜1は相対するこの正負両電極2、3間に当接して配置されている。また4はカソード電極側集電体、5はアノード電極側集電体であり、それぞれ正負の電極2及び3に当接されている。

【0004】カソード電極側集電体4の電極2側には酸素又は空気供給用の溝が設けられ、同じくアノード電極側集電体5の電極3側には水素供給用の溝が設けられる。正極側集電体4の溝は酸素又は空気供給管6に、負極側集電体5の溝は水素供給管7に連通している。また8は正極側集電体4に当接して設けられたカソード端子板、9は負極側集電体5に当接して設けられたアノード端子板であり、電池の作動中にこれらを通して電力が取



【0008】図2は、上記反応のうち、主として式(1)の反応が起こる領域を模式的に示した図である。図1中高分子電解質膜1としてカチオン交換膜を用いた場合について、高分子電解質膜1とカソード電極2の部分の一部カットして示した図に相当している。酸素又は空気供給管6から図中矢印(↓)のように供給される酸素は電極2を通過して高分子電解質膜1に至り、水素供給管7から供給されて、カソード電極中で上記式(2)の反応に従い分解した水素イオン(H<sup>+</sup>)と上記式

(1)の反応をすることにより水(H<sub>2</sub>O)を生成する。なおこの点、高分子電解質膜1としてアニオン交換膜を用いた場合には、水はアノードで生成する。

\*り出される。さらに10は上部枠体（上部フレーム）、11は下部枠体（下部フレーム）であり、これら上下両枠体10、11により高分子電解質膜1からカソード端子板8及びアノード端子板9までの電池本体を被って固定されている。

【0005】これら上下両枠体10、11間には、高分子電解質膜1からカソード端子板8及びアノード端子板9までの電池本体の周縁部を囲ってパッキン（ガスケット）12が設けられ、これによってその電池本体の周縁部を密に固定してシールし、特に高分子電解質膜1及び正負両電極2、3に対してガスシールされている。なお図1中、13及び14は冷却水供給管であり、これらはそれぞれ上部枠体10及び下部枠体11の内面に設けられた溝（閉通路）に連通し、カソード端子板8の背面及びアノード端子板9の背面から冷却するようになっている。

【0006】以上は、電池本体が単一の場合であるが、この電池本体を二つ以上積み重ねて構成することも行われる。この場合には二つ以上の各電池本体間にセパレータを介在させ、これにも冷却水用の溝等を設ける必要があるが、電池本体の周縁部を囲ってパッキンを設け、その電池本体の周縁部を密に固定してシールし、高分子電解質膜1及び正負両電極2、3に対してガスシールをすること等を含めて、基本的には上述単一の電池本体の場合と同じである。この場合にはパッキン12等の締め付けはセパレータをも介して行われる。

【0007】この種の燃料電池における反応は、高分子電解質膜が水素イオン導電体としてのカチオン交換膜である場合、高分子電解質膜1とカソード電極（正極）2の間では下記式(1)の反応、高分子電解質膜とアノード電極（負極）3の間では下記式(2)の反応をし、全体としては下記式(3)の反応が起こり、カソードで水が生成する。

## 【化 1】

【0009】ところで、上記のような両電極としては、従来担体が一様な担体粒子を用いた触媒粒子が使用される。この触媒粒子は、例えば高分子電解質の溶液を混合し、減圧加熱処理することにより、触媒粒子に電解質をコーティングして製造されている。ところが、このような触媒粒子によって構成した電極を用いて燃料電池とした場合、電池の電圧が電流の増加とともに徐々に低下し、或る時点で急激に低下してしまい、燃料電池として十分な性能が得られないことが観察された。

【0010】本発明者は、上記欠点の原因についてさらに観察、追求したところ、上記のように同一の担体粒子を用いて構成した触媒粒子を用いて電極とした場合、そ

の撥水性が一樣であるため、電解質膜に近い領域では撥水性が強すぎて膜の乾燥が起こり、他方、電解質膜から離れた領域では撥水性が弱すぎるために、生成水の凝縮が起こっており、これが上記性能低下の原因であることが観察された。その状態を図2に模式的に示している。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、触媒粒子を電解質でコーティングしてなる形式の燃料電池用電極において、活性金属を担持する担体粒子として、撥水性が異なる担体粒子を用いることにより、電解質膜に近い領域において膜の乾燥がなく、電解質膜から離れた領域において生成水の凝縮が起らない燃料電池用電極及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、担体粒子に活性金属を担持させてなる触媒粒子を含む触媒層をガス拡散層上に形成した燃料電池用電極において、該担体粒子として撥水性の異なる複数の担体粒子を用い、電解質膜の近傍ほど撥水性の弱い担体粒子を用いた触媒粒子を多層化してなることを特徴とする燃料電池用電極を提供する。

【0013】また、本発明は、担体粒子に活性金属を担持させた触媒粒子を含む触媒層をガス拡散層上に形成してなる燃料電池用電極の製造法において、該担体粒子として撥水性の異なる複数の担体粒子を用い、電解質膜の近傍ほど撥水性の弱い担体粒子を用いた触媒粒子を多層化することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法を提供する。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】燃料電池には、りん酸型、アルカリ型、固体高分子型等各種あるが、本発明の電極及びその製造方法はそれらの何れの燃料電池用の電極としても適用される。本発明の電極は、触媒粒子、電解質及び撥水化剤を含むが、この触媒粒子は、担体粒子に活性金属を担持して構成される。活性金属としては燃料電池の電極用として有効な活性を有する金属であれば使用されるが、好ましくは白金、白金を含む合金又はパラジウムが用いられ、これら活性金属は、担体粒子に一種又は二種以上が担持される。

【0015】また、活性金属を担持する担体粒子としては特に限定はないが、好ましくはカーボンブラック等のカーボン粒子が用いられる。例えばカーボン粒子の場合、その撥水性は一樣ではなく、その製造原料、製造条件その他の諸条件の如何により水に対する親和性（疎水性）に差異があり、異なる撥水性を有している。本発明においては、活性金属担持用の担体粒子として、そのように撥水性の異なる粒子を用い、それらのそれぞれに活性金属を担持させ、撥水性が各々異なる触媒粒子を構成する。

【0016】次いで、各触媒粒子を多孔性の基材上に順

次積層する。層数は2層以上、特に3～5層程度でよいが、勿論それ以上としてもよい。その多孔性の基材は電極中ガス拡散層となるもので、この材料としては各種材質からなる多孔性のペーパー又はシート（本明細書中、両者を含めて適宜「シート」と指称している）、或いはこれらを適宜撥水化して使用することができるが、好ましくはカーボンペーパーや撥水化カーボンペーパーを用いることができ、このうちその優れた特性から特に撥水化カーボンペーパーを用いるのが特に有効である。

10 【0017】上記撥水化カーボンペーパーは、所定の気孔率及び厚さを有するカーボンペーパーを用い、これに対して撥水化剤、好ましくはポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョンを含浸させた後、熱処理をして撥水化したものである。ここでポリテトラフルオロエチレン系ポリマーとはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のほか、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体等の共重合体、その他その誘導体をも含む意味である。

20 【0018】上記各触媒粒子の多孔性の基材、すなわちガス拡散層上への積層の仕方としては、（1）各触媒粒子を含む混練物を順次積層する、（2）各触媒粒子を粉末として散布積層し、加熱下、プレスする、（3）各触媒粒子を含む懸濁液を順次積層する等、特に限定はないが、好ましくは（4）各触媒粒子を含む懸濁液を順次濾過法により積層する、（5）各触媒粒子を含む懸濁液又は粘性懸濁液を順次塗工法又は印刷法により積層する態様が使用される。このうち（4）の濾過法による場合には特に好ましくは加圧濾過法が用いられる。

30 【0019】上記（3）の態様における触媒粒子を含む懸濁液としては、①白金担持カーボンブラック粒子と電解質の溶液とを混合して得た懸濁液、②、①の懸濁液に結合剤（撥水化剤としても役目も有する）としてポリテトラフルオロエチレン系ポリマーを混合してなる懸濁液等が用いられる。この場合、例えば特願平5-297280号のように、その懸濁液を希硫酸水溶液に分散させたものも使用することにより、これによる効果（電極の特性を向上させ、これを用いた電池の性能を格段に改善させる）に加え、併わせて本発明による効果も得ることができる。

40 【0020】図3は、上記（4）の態様のうち、加圧濾過法を適用する場合の態様例を示す図である（特開平8-148154号）。図3中15は中空筒状体であり、これは図示のとおり堅型に配置されるが、材質としてはガラス製、金属製等適宜のものが使用できる。16は上板、17は下板、18、19はそれぞれ上方及び下方のパッキン、20は触媒層が堆積されるシート（ガス拡散板）である。このうちパッキン18及び19は、中空筒状体の上下縁部の形状に合わせた形状に構成され、例えば中空筒状体が円筒状である場合には、その上下縁部に

【0021】上板16は、濾過する溶液を導入する管（バルブ付）21、過剰圧時に空気を放出する管（バルブ付）22を備え、容器内内圧を上昇させるコンプレッサー24からの圧縮空気を導入する管23が連結される。25は下板17の中央部に設けられた溶媒排出口、26は下板17に一体に取付けられた脚部である。ガス拡散板20は、中空円筒体15の下部開口縁部とパッキン19の間に挟持され、これをフィルターとしてその上面に溶液中の溶質すなわち触媒粒子が堆積されることになる。

【0022】下板17は、好ましくは図中点線で示すとおりロート状に構成され、これにより濾過後の溶媒がスムーズに流れるようになっている。下板の上面をこのようにロート状に構成することにより、中空筒状体15等の他の構成とも相まち、濾過後の溶媒が溶媒排出口に向かってスムーズに流れ、また仮りに堆積物の厚みに分布が生じて厚い部分は流れが悪くなり、堆積速度が落ちるため全体として均一な層とすることができる。その傾斜はこのような効果を得る上で必要な限度で適宜設定される。

【0023】その概略、以上の装置を操作するに際しては、組立作業後、中空円筒体15に触媒粒子を含む溶液をその収容容器から導管21を介して供給し、コンプレッサー24により圧縮空気を導入して中空円筒体15内を加圧状態として操作する。この場合、その加圧の程度は装置の規模（中空筒状体の径、高さ等）、触媒粒子を含む溶液の流動性（濃度、粘度等）、ガス拡散板20自体の強度等の性質、下板上面のロート状傾斜の程度等如何により適宜選定できるが、通常、例えば中空円筒体の直径が30cm、高さ5cm程度の場合には0.1kg/cm<sup>2</sup>G（ゲージ圧）以下で十分である。

【0024】また、前記（5）各触媒粒子を含む懸濁液又は粘性懸濁液を順次塗工法又は印刷法により積層する態様については、塗工形式又は印刷形式で形成する態様であれば特に限定はないが、その数例を示すと下記のとおりである。なお、これらのうち（a）～（c）はその特徴から印刷形式とも云えるものである。

（a）ガス拡散層上に（A）触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または（B）触媒粉末、電解質及び撥水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極を製造するに当たり、触媒粒子を含む粘度の高いスラリーまたは触媒粒子及び撥水化剤を含む粘度の高いスラリーを膜厚を制御しながらガス拡散層に塗布した後、その塗布面に電解質を含浸させる（特願平7-353453号）。

【0025】（b）ガス拡散層上に（A）触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または（B）触媒粉末、電解質及び撥水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極を製造するに当たり、触媒粒子及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリー、または触媒粒子、撥水化剤及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを膜

厚を制御しながらガス拡散層に塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させる（特願平7-353454号）。

【0026】（c）ガス拡散層上に触媒粒子、ポリテトラフルオロエチレン系ポリマー及び高分子電解質を含む触媒層を有する燃料電池用電極の製造方法において、該触媒層を触媒粒子とポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョンとの混合液に増粘剤を混合した後、熱処理をし、次いで高分子電解質によりコーティングすることにより形成する（特願平7-353455号）。

（d）ガス拡散層上に（A）触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または（B）触媒粉末、電解質及び撥水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極を製造するに当たり、触媒粒子及び電解質を含む粘度の高い有機溶媒系の印刷液または触媒粒子、電解質及び撥水化剤を含む粘度の高い有機溶媒系の印刷液をスクリーン印刷によりガス拡散層に塗布する（特願平7-353456号）。

【0027】図4は、上記例示の態様のうち（a）～（c）の態様を実施する場合に好適に用いられる装置である。図4中、27は回転ローラー、28は例えばカーボンペーパーや撥水化カーボンペーパー等からなる拡散層、29はスラリー用フィーダーであり、30はフィーダー29を構成する前刃（前ブレード）、31は同じくフィーダー29を構成する後刃（後ブレード）であり、前刃30及び後刃31とが相まってスラリーの供給量及び塗布層の厚みを制御する。図4の態様では前刃30と後刃31との2個で構成しているが、これら制御用の刃はスラリーの流動性や粘性等の特性如何により1個又は3個以上で構成することができる。32は塗布後に形成された触媒層であり、Sは触媒層形成用スラリー、すなわち触媒粉末を含むスラリー、或いは触媒粉末及び撥水化剤を含むスラリーである。

【0028】この装置の操作については、フィーダー29（含：前刃30及び後刃31）に水性スラリーSを供給し、塗布される触媒層32の厚みを前刃30及び後刃31の高さを調節しながら、回転ローラー27を図中矢印の方向に回転させてカーボンペーパーや撥水化カーボンペーパー等からなる拡散層28を移動させる（図4中右から左への方向）。これによって拡散層28上に所定厚の触媒層32を形成する。この際、前刃30及び後刃31の高さを調整し、拡散層28上に塗られ印刷される触媒層の厚さを所望厚さとなるように制御する。なお上記態様のように拡散層28を移動させるのに代えて、拡散層28を固定し、この固定拡散層28に対してフィーダー29（含：前刃30及び後刃31）を相対的に移動させるようにしても差し支えない。

【0029】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明が本実施例に限定されないことは勿

論である。まず、撥水性の異なるカーボンブラック粒子として、数種類のカーボンブラックを用意し、それらの各々について、以下 (a) ~ (c) のとおりにして接触角を測定した。(a) カーボンブラックを約 50 g とする。(b) それをペレットダイスに入れて 1000 kgf/cm<sup>2</sup> の圧力で圧縮成形する。(c) 得られたペレットの表面に水滴を落としてペレット面に対する水滴の接触角  $\theta$  を測定する。

【0030】それらのうち、接触角 55.3°、71.6° 及び 93.7° の 3 種類のカーボンブラック粒子を選び、それぞれに活性金属として白金を担持させてなる触媒粒子含有懸濁液を用意した。これらの触媒粒子含有懸濁液は、各々撥水性の異なるカーボンブラック粒子に対して 50 重量%の白金を担持した触媒粒子と電解質として NAFION (パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、Du Pont 社製、商品名) のアルコール溶液とを水とイソプロパノールの混合溶媒に加えて均一に混合し、減圧加熱により溶媒を除去した。

【0031】この時、触媒 2 g に対して電解質が 1.5 g となるようにした。次に、上記電解質コーティング触媒粒子に対し、ポリフロン (ポリテトラフルオロエチレン、ダイキン工業社製、登録商標) のディスパージョンを触媒 2 g に対してポリフロンが 1.5 g になるように加えて混合した。こうして上記接触角が異なるカーボンブラック粒子毎の白金担持触媒粒子含有懸濁液を作製した。

【0032】次に、図 3 に示す装置を用いて各懸濁液を用いて触媒層を順次積層した。中空筒状体としては内径 15 cm、高さ 8 cm のガラス製の中空円筒状体を用いた。ガラス製中空円筒状体の下部とパッキンの間に気孔率 80%、厚さ 0.4 mm の撥水化処理したカーボンペーパー (表面積 = 175 cm<sup>2</sup>) を挟み、まず上記懸濁液のうち撥水性が最も強い触媒粒子 (接触角 93.7° のカーボン粒子を用いたもの) の白金担持触媒粒子含有懸濁液を溶液供給導管 21 を介して供給し、撥水化カーボンペーパーをフィルターとしてその上面に堆積させた。

【0033】上記と同様にして、接触角 71.6° のカーボン粒子を用いた白金担持触媒粒子含有懸濁液を堆積させ、その上に、さらに 55.3° のカーボン粒子を用いた白金担持触媒粒子含有懸濁液を堆積させた。この場合、これらの 3 層で白金担持量が全体として 1.0 mg/cm<sup>2</sup> となるように堆積させた。こうして得た電極シートを以下実施例電極シートとする。

【0034】他方、比較例として、上記と同じ撥水化カーボンペーパーに対して、前記 3 種のカーボンブラックのうち、中位の接触角 71.6° のカーボンブラックを用いた白金担持触媒粒子含有懸濁液を上記と同様にして (全体としての白金担持量についても同じ) 電極シートを作製し、得られた電極シートを以下比較例電極シート

とする。

【0035】次に、実施例電極シート 2 枚の電極シートを、撥水性の弱い触媒層側を内側にして、その間に固体高分子電解質膜 (NAFION 膜) を挟み、温度 140℃、圧力 100 kgf/cm<sup>2</sup> の加圧下、60 秒間プレスして一体化した。これを燃料電池用枠内に組み込み、導線、ガス管等を接続してセットし供試電池とした。同様にして比較例電極シートの 2 枚を用いた供試電池を作製した。

【0036】以上のとおり製作した各供試電池を用い、燃料として水素を使用し、これをアノード側に供給する一方、カソード側には酸素を供給した。この両ガスの供給圧力はともに 2 atm とし、水素は 95℃で、酸素については 50℃で加温し、また電池の温度を 80℃に保って操作し、測定した。図 5 は以上の各供試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示すものである。

【0037】図 5 のとおり、実施例の電池では、電圧は電流密度の増加とともに僅かずつ低下はするが、電圧 0.600 V 弱で電流密度 0.800 A/cm<sup>2</sup>、電圧 0.46 V で電流密度 1.000 A/cm<sup>2</sup> もの電力が得られる。一方、比較例の電池では、電流密度は電圧 0.9 V 程度以降約 0.55 V までは徐々に低下するに過ぎないが、この範囲でも電圧及び電流密度ともに、実施例の場合よりも相対的に下回っている。そして、電圧 0.55 V、電流密度 0.800 A/cm<sup>2</sup> を境に急激に低下してしまい、もはや電池として作動しないことを示している。

#### 【0038】

【発明の効果】以上のとおり、本発明に係る電極及びその製造方法によれば、活性金属を担持する担体粒子として、その撥水性が異なる担体粒子を用いることにより、電解質膜に近い領域では膜の乾燥がなく、電解質膜から離れた領域においては生成水の凝縮が起こることがない電極が得られる。これによって、電極特性をさらに改善し、これを用いた電池の性能をさらに向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】燃料電池の一例として固体高分子型燃料電池の一態様を説明するための概略図。

【図 2】燃料電池中で水生成反応が起こる領域を模式的に示した図。

【図 3】本発明で好適に使用される電極作製装置の一態様を示す図。

【図 4】本発明で好適に使用される他の電極作製装置の一態様を示す図。

【図 5】実施例及び比較例で製作した各供試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示す図。

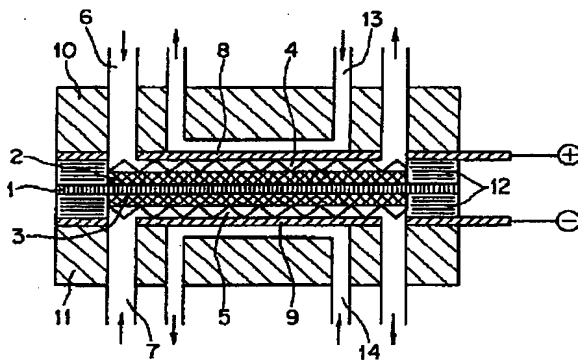
#### 【符号の説明】

1 高分子電解質膜

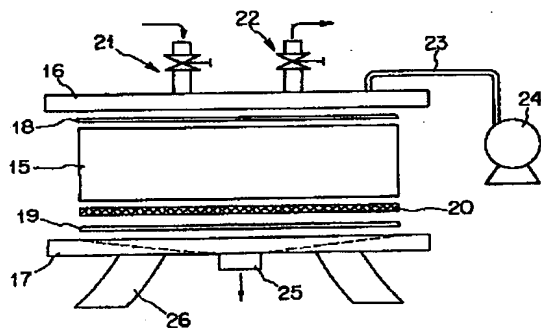
11

- 2 カソード電極（正極）  
 3 アノード電極（負極）  
 4、5 集電体  
 6 空気供給管  
 7 水素供給管  
 8、9 端子板  
 10、11 枠体（フレーム）  
 12、21 パッキン  
 13、14 冷却水供給管  
 15 中空筒状体  
 16 上板  
 17 下板  
 18、19 パッキン  
 20 触媒層が堆積されるシート（ガス拡散板）

【図1】



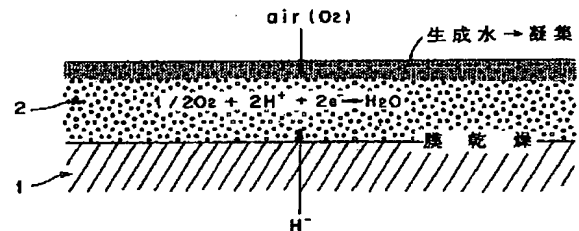
【図3】



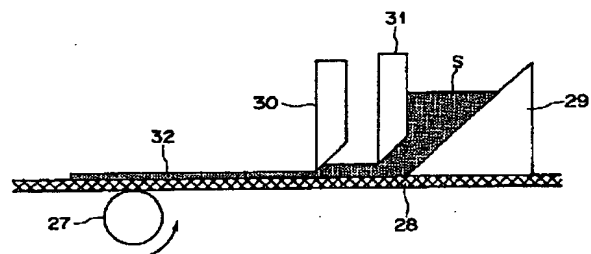
12

- \* 21 濾過する溶液を導入する管（バルブ付）  
 22 過剰圧時に空気を放出する管（バルブ付）  
 23 圧縮空気導入管  
 24 コンプレッサー  
 25 溶媒排出口  
 26 脚部  
 27 回転ローラー  
 28 拡散層（カーボンペーパーや撥水化カーボンペーパー等）  
 29 スラリー用フィーダー  
 30 フィーダー29を構成する前刃（前ブレード）  
 31 フィーダー29を構成する後刃（後ブレード）  
 32 塗布、印刷後に形成された触媒層  
 \* S 触媒層形成用スラリー

【図2】



【図4】



【図5】

